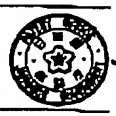


AA

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 09086931 A

(43) Date of publication of application: 31 . 03 . 97

<p>(51) Int. Cl</p> <p>C01G 33/00 C30B 5/00 C30B 29/30 G02B 6/13 G02F 1/03 G02F 1/35</p>	
<p>(21) Application number: 07289546</p> <p>(22) Date of filing: 22 . 09 . 96</p>	<p>(71) Applicant: NAGOYASHI</p> <p>(72) Inventor: ONO SATOMI</p>

(54) LITHIUM NIOBATE THIN FILM FROM WATER-BASED PRECURSOR SOLUTION AND PREPARATION OF LITHIUM NIOBATE THIN FILM WITH SOLID SOLUBILIZED TITANIUM

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a thin film capable of being easily treated in the air at a low temperature and excellent in characteristics by refluxing complex alkoxide solution by adding decarboxylated water and heat treating a thin gel film from the water-based precursor solution.

SOLUTION: This production process of a lithium niobate thin film from a water-based precursor solution, in the case where titanium is not solid solubilized, comprises mixing LiOEt (lithium ethoxide) with equimolar

$\text{Nb}(\text{OEt})_5$ (niobium ethoxide) in absolute alcohol, refluxing the mixture to obtain $\text{LiNb}(\text{EtO})_6$ (lithium-niobium complex alkoxide) solution, completely hydrolyzing the complex alkoxide by adding 7.5 times mole of H_2O (decarboxylated water), removing ethanol from the ethanol solution containing $\text{LiNb}(\text{OH})_6$ (lithium-niobium hydroxide) precipitation produced by continuous refluxing at about 80°C , dissolving the precipitate in decarboxylated water, concentrating the solution and obtaining a precursor solution, and in the case where titanium is solid solubilized, a portion of niobium ethoxide is replaced by $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ and the obtained aqueous solution is coated on a base plate to obtain a gel film, which is heated at $200\text{--}600^\circ\text{C}$.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-86931

(43) 公開日 平成9年 (1997) 3月31日

(51) Int. Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 G 33/00			C 0 1 G 33/00	A
C 3 0 B 5/00			C 3 0 B 5/00	
			29/30	A
G 0 2 B 6/13			G 0 2 F 1/03	5 0 1
G 0 2 F 1/03	5 0 1		1/35	5 0 5

審査請求 未請求 請求項の数5 F D (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平7-269546

(22) 出願日 平成7年 (1995) 9月22日

特許法第30条第1項適用申請有り 1995年3月28日 社団法人日本セラミックス協会発行の「日本セラミックス協会1995年会講演予稿集」に発表

(71) 出願人 591270556

名古屋市

愛知県名古屋市中区三の丸3丁目1番1号

(72) 発明者 小野 さとみ

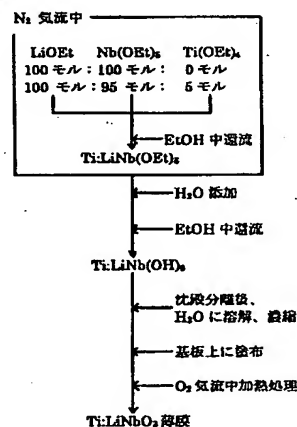
名古屋市北区上飯田東町1丁目48番地

(74) 代理人 寺田 仁計

(54) 【発明の名称】 水系前駆体溶液からのニオブ酸リチウム薄膜及びチタン固溶ニオブ酸リチウム薄膜の作成方法

(57) 【要約】

【目的】 所定量のエトキシリチウム、ペンタエトキシニオブ及びテトラエトキシチタンの金属アルコキシドの複合アルコキシド溶液を調製し、完全に加水分解した後得た沈殿を水に溶解させて水系前駆体溶液を調製する。この水系前駆体溶液をコーティング溶液として基板上に塗布し加熱処理することにより、緻密で均質な結晶性の優れたニオブ酸リチウム薄膜及びチタン固溶ニオブ酸リチウム薄膜を作成する。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】等モル量のリチウムエトキシドとニオブエトキシドを無水エタノール中で還流することにより複合アルコキシド溶液を調製する第1工程、前記複合アルコキシド溶液に脱炭酸水を加えて還流する第2工程、第2工程で得られた沈殿物を脱炭酸水に溶解させて水系前駆体溶液を調製する第3工程、前記水系前駆体溶液を基板上に塗布してゲル薄膜を作成し、さらに200℃～600℃で加熱処理する第4工程からなるニオブ酸リチウム薄膜の作成方法。

【請求項2】請求項1に記載のニオブ酸リチウム薄膜の作成方法においてニオブエトキシドの一部をチタンエトキシドで置換して複合アルコキシド溶液を調製することによって、チタン固溶のニオブ酸リチウム薄膜を作成する方法。

【請求項3】請求項1に記載のニオブ酸リチウム薄膜の作成方法において前記第4工程での加熱処理温度を調整することでニオブ酸リチウム薄膜の屈折率を調整することを特徴とするニオブ酸リチウム薄膜の作成方法。

【請求項4】請求項1に記載のニオブ酸リチウム薄膜の作成方法において前記第4工程での加熱処理温度を基板上の場所によって異ならせることによって、屈折率が場所によって変化するニオブ酸リチウム薄膜を作成する方法。

【請求項5】請求項2に記載のニオブ酸リチウム薄膜の作成方法において、前記基板上に塗布する水系前駆体溶液のチタン含有量を基板上の場所によって異ならせることによって、屈折率が場所によって変化するニオブ酸リチウム薄膜を作成する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】ニオブ酸リチウム (LiNbO_3) は単結晶として、強誘電性、圧電性、焦電性などの電気的特性や電気光学効果、音響光学効果、非線形光学効果などの光学的特性を持ち合わせた優れた機能性材料として知られているが、電子・光学素子として応用が期待される LiNbO_3 薄膜の作成方法の確立はエレクトロニクス、オプトエレクトロニクス、化学、窯業関連業界において有用な技術となりうる。

【0002】

【従来の技術】ゾル・ゲル法を用いたリチウムエトキシド、ニオブエトキシドの複合アルコキシドのエタノール溶液の部分加水分解した前駆体を基板に塗布して加熱処理することにより緻密で結晶性の高いニオブ酸リチウム薄膜を低温焼成にて製造する方法は特開昭63-238282号公報に記載されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】特開昭63-238282号公報に記載されている方法においては複合アルコキシドのエタノール溶液を部分的に加水分解を行うた

2

め、部分加水分解した前駆体を基板に塗布して加熱処理する過程に置いて加水分解されていないエトキシ基を燃焼除去させなければならないので、完全に残留炭素を含まない薄膜を作成するには加熱処理温度は350℃以上を必要とする。また、複合アルコキシドのエタノール溶液は大気中のわずかな水分によって加水分解され沈殿物を生じさせてしまうため溶液の均一性を保つためには、部分加水分解後の前駆体溶液の取り扱い及び保存は窒素気流下において行わなければならない。

10 【0004】

【課題を解決するための手段】この発明では、等モル量のリチウムエトキシドとニオブエトキシドを無水エタノール中で還流することにより調製した複合アルコキシド溶液又はニオブエトキシドの一部をチタンエトキシドで置換して調製した複合アルコキシド溶液に脱炭酸水を加えて完全に加水分解する。その後還流を行い生じたりチウム・ニオブ水酸化物沈殿を含むエタノール溶液よりエタノール溶媒を除去し、得られた沈殿物を脱炭酸水に溶解して前駆体溶液を調製する。前駆体溶液を基板上に塗布してゲル薄膜を作成しさらに200℃～600℃で加熱処理することによって、ニオブ酸リチウム薄膜又はチタン固溶のニオブ酸リチウム薄膜を作成する。

【0005】

【作用】複合アルコキシド溶液を完全に加水分解すると、加水分解の結果生じるリチウム・ニオブ水酸化物沈殿がエタノール溶液に不溶性となる。このような不溶性物質を含む溶液は前駆体溶液として利用できない。そのために、従来の技術では、特開昭63-238282号公報に記載のように部分加水分解にとどめていた。部分加水分解にとどめておくと、エタノール溶液を前駆体溶液として用いることができる。しかるに、その溶液は大気中で扱うと完全に加水分解して沈殿しやすく、また、完全に加水分解しないようにして用いても低温処理後の薄膜内に炭素が残留しやすい。

30 【0006】ところが、エタノールに不溶性な沈殿物について調査したところ、この沈殿物は水に対して可溶性であり、水溶液として薄膜作成に用いることができることをみいだした。そしてこの水溶液は大気中でも安定であり、かつ低温処理後薄膜内に炭素が残ると言ったこともない。

40 【0007】このようにして大気中で処理しやすく、低温処理によって特性の優れた薄膜が作成される。

【0008】

【実施例】図1に薄膜合成のフローチャートを示す。チタンを固溶させない場合は等モル量の LiOEt (リチウムエトキシド) と Nb(OEt)_5 (ニオブエトキシド) を EtOH (無水エタノール) 中に混合し還流を行って LiNb(OEt)_5 (リチウム・ニオブ複合アルコキシド溶液) を調製し、複合アルコキシドのモルに対して H_2O (脱炭酸水) を7.5倍のモル等量加えて完全に加水分解する。その後還流を

50

行い生じた $\text{LiNb}(\text{OH})_6$ (リチウム・ニオブ水酸化物) 沈殿を含むエタノール溶液について80℃程度の加熱によりエタノール溶媒を除去し、得られた沈殿物を脱炭酸水に溶解し所定の濃度まで濃縮して前駆体溶液を調製する。またTi (チタン) を固溶させる場合にはニオブエトキシドの一部 (例えば5モル%) を $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ (チタンエトキシド) に置換する。このようにして得られた水溶液を、次に、サファイア基板上にコーティングにより塗布し乾燥してゲル薄膜を形成し、さらに加熱処理を行ない配向性薄膜を作成する。作成したゲル薄膜の組成はICP発光分析法により分析を行ない、リチウムとニオブのモル比が1:1であることを確認した。

【0009】図2に前駆体溶液の ^1H FT-NMR測定結果を示す。横軸は内部標準を0ppmとした場合のケミカルシフト値 (ppm) を示す。図2上に示した加水分解を完全に行った後の前駆体溶液の結果では全くエトキシ基の残留によるシグナルは見られなかったが、図2下に示したように加水分解を全く行わない場合はエトキシ基によるシグナルが1.170 ppm, 1.187 ppm, 1.206 ppmと3.632 ppm, 3.651 ppm, 3.668 ppm, 3.686 ppmに見られた。沈殿物が生じない程度部分加水分解した場合も全く加水分解をしない場合の結果に近いと推測される。

【0010】図3に溶液濃度の異なる前駆体溶液を調製して、サファイア基板上に塗布して得られたゲル薄膜を500℃の加熱処理をして作成したニオブ酸リチウム薄膜の膜厚とその前駆体溶液の濃度との関係を示す。横軸が前駆体溶液の濃度 (mol/dm^3) を示し、縦軸が作成された薄膜の膜厚 (nm) を示す。前駆体溶液濃度と薄膜の膜厚とは直線関係が得られ、濃度を調節することにより所望の膜厚を持つ薄膜が作成できる。

【0011】図4はサファイアC基板上にゲル薄膜を作成したあとに加熱処理して得た LiNbO_3 薄膜のXRD測定結果である。図中温度は加熱時の温度を示し括弧内はXRD図の拡大率を示す。250℃で極小の結晶相ピークが観察されはじめ、350℃以上で非常に強い(006)面への配向が見られた。

【0012】図5はチタンを5mol%固溶させた場合で、300℃で極小の結晶相ピークが観察され、350℃以上で非常に強い(006)面への配向が見られた。

【0013】サファイアC基板以外のA, Rにおいても350℃の加熱処理によりそれぞれの面方位に依存した強い配向膜が得られた (図6)。

【0014】図7にサファイアC, A, R基板上に350℃で加熱処理して得た薄膜の表面 (左) 及び断面 (右) のSEM写真を示す。薄膜は緻密で欠陥の見られない平滑な膜である。

【0015】図8にサファイアC基板上に350℃の加熱処理により作成したTi 5mol%固溶の LiNbO_3 薄膜のESCA分析による深さ方向の組成分析結果を示す。縦軸は各元素の相対的なモル存在比率を示し、横軸は薄膜をアルゴンイ

オンスパッタリングにより基板方向にエッチングした時間 (分:秒) を示す。スパッタリング時間5:3 (5分3秒) と6:3 (6分3秒) の中間に見られる減少方向にある薄膜成分であるニオブのモル存在比率を示す線と増加方向にあるサファイアの構成元素であるアルミニウムのモル存在比率を示す線が交わる時点が薄膜と基板との界面をあらわしている。薄膜成分であるニオブ、酸素、チタンのモル存在比率は界面付近まで均一に存在していることがわかり、作成された薄膜は均質である。作成薄膜における光学的特性の評価として薄膜の屈折率の測定及びレーザー光による導波光の観察を行った。サファイアC基板上に350℃で加熱処理して作成した薄膜は単結晶 (屈折率は2.286) に近い屈折率2.295を示した。

【0016】図9にレーザー光による導波光の観察方法及び観察結果を示した。サファイアC基板上に350℃で加熱処理して作成した LiNbO_3 薄膜導波路上にルチルのプリズムを密着させ、プリズムの斜面に対して垂直方向から10度の角度をなす方向よりHe-Ne (ヘリウム-ネオン) レーザー光を入射させて薄膜中での導波光の観察を行った。A方向からの観察結果を写真Aに示したが、1cm程度の導波光が見えている。一方B方向からの観察結果は写真Bに示した様に導波光が薄膜部分に局在しているのがわかる。このように作成薄膜導波路において薄膜部分にレーザー光を伝搬させることができることがわかった。

【0017】この前駆体溶液はpHが11というアルカリ性であるが、0.1N酢酸により中和することが可能でありその中和前駆体溶液を用いて薄膜を作成した場合は加熱処理温度500℃で配向膜が得られる。

【0018】図10に、これら水系前駆体溶液からの薄膜作成技術とフォトリソグラフィーを用いたパターンニング技術と組み合わせることによる3次元光導波路の作成方法を示す。まず全面にAl (アルミニウム) を蒸着した基板上にフォトリソレジストを塗布しパターンを施されたフォトマスクを被せてUV (紫外線) で露光をする (工程1)。現像後、紫外線により露光された部分のフォトリソレジストが抜けてアルミニウム蒸着膜上にパターンが形成される (工程2)。酸によりフォトリソレジストの抜けた部分のアルミニウム蒸着膜をエッチングして基板上にパターンを形成する (工程3)。レジストを取り除くことによりアルミニウム蒸着膜でマスクしたパターンの形成された基板を作成する (工程4)。工程4で作成されたパターンの形成された基板上に上記中和前駆体溶液を塗布して $\text{LiNb}(\text{OH})_6$ ゲル膜を作成する (工程5)。ここで、中和前駆体溶液を用いる理由はアルミニウムによるマスクを行ったため強いアルカリ性である前駆体溶液ではアルミニウムを溶解してしまうためである。工程5で作成したゲル膜を500℃において加熱処理することにより LiNbO_3 結晶膜が作成される (工程6)。酸によりアルミニウムをエッチング除去してアルミニウムのマスクされていない部分のみを残すことができる。この工程で作成さ

5

れたものをリッジ型 LiNbO_3 導波路と言う(工程7)。さらに前駆体溶液を塗布して作成された LiNbO_3 結晶膜を $\text{LiNb}(\text{OH})_3$ ゲル膜により被覆する(工程8)。工程8で作成されたゲル薄膜を 300°C で加熱処理することにより非晶質 LiNbO_3 薄膜の中に埋め込まれた3次元の LiNbO_3 導波路が作成できる(工程9)。

【0019】また、工程5においてニオブの一部をチタンで置換した中和前駆体溶液を用いることでチタン固溶のゲル膜を形成し(工程5')、 500°C において加熱処理することでチタン固溶の LiNbO_3 結晶膜が作成でき(工程6')、酸によるエッチングを行うことによりチタン固溶のリッジ型 LiNbO_3 導波路が作成できる(工程7')。前駆体溶液を用いて工程7'で作成したチタン固溶の LiNbO_3 結晶膜を $\text{LiNb}(\text{OH})_3$ ゲル膜により被覆する(工程8')。工程8'で作成されたゲル薄膜を 350°C で加熱処理することにより LiNbO_3 結晶膜の中に埋め込まれた3次元のチタン固溶の LiNbO_3 導波路が作成できる(工程9')。

【0020】図11に前記工程7までの方法を用いて、幅 $6\mu\text{m}$ の2本パターンの施されたフォトマスクを使用した場合のガラス基板上に作成したリッジ型の3次元 LiNbO_3 光導波路のSEM写真を示す。これによりフォトマスクに施されたパターンどおりに3次元 LiNbO_3 光導波路が基板上に作成できた。

【0021】

【発明の効果】水系前駆体溶液を用いた薄膜合成方法においては

1. エタノール系のコーティング溶液を用いる場合と異なり大気中での取り扱いができる。
2. 作成薄膜は均質であり組成ずれが無い。

6

3. 完全にエトキシ基を加水分解除去後に水溶液にするので、作成薄膜における炭素化合物の残留が極めて少ない。

4. 作成ゲル膜は水溶性であるので作成、除去が容易である。

5. 強い優先配向したクラックやポアなどの欠陥のない均質で平滑な結晶性の薄膜が 350°C という低温において得られる。

6. 作成薄膜の屈折率は単結晶の値に近く、レーザー光による光伝搬も行える。

7. パターニング技術と組み合わせれば3次元光導波路の作成も容易である。

【図面の簡単な説明】

【図1】薄膜合成のフローチャート

【図2】 ^1H FT-NMR測定結果

【図3】溶液濃度と膜厚の関係

【図4】サファイアC基板上に異なった温度により加熱処理して得た LiNbO_3 薄膜のXRD測定結果

【図5】Tiを5mol%固溶させた場合の LiNbO_3 薄膜のXRD測定結果

【図6】サファイアC, A, R基板上に作成した LiNbO_3 薄膜のXRD測定結果

【図7】サファイアC, A, R基板上に 350°C で加熱処理して得た薄膜の表面及び断面のSEM写真

【図8】ESCA分析による深さ方向の組成分析結果

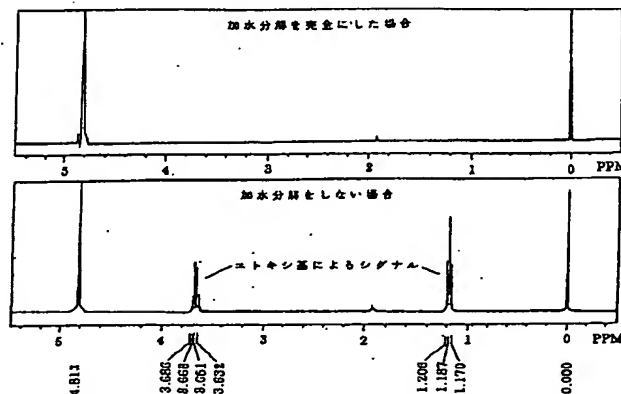
【図9】 LiNbO_3 薄膜導波路における導波光の観察

【図10】パターニング技術を用いた水系前駆体溶液からの3次元光導波路の作成法

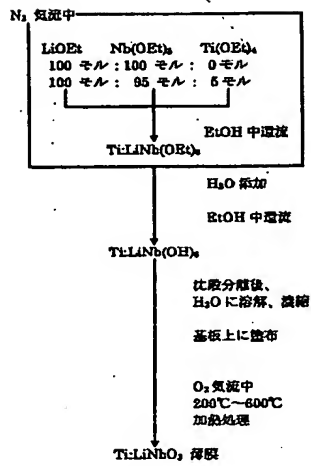
【図11】作成した3次元光導波路のSEM写真

30

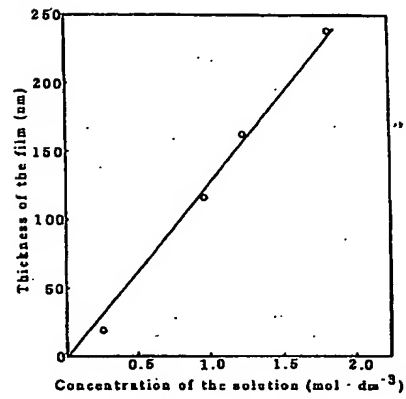
【図2】



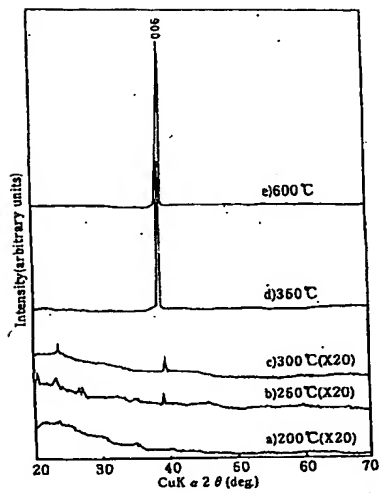
【図1】



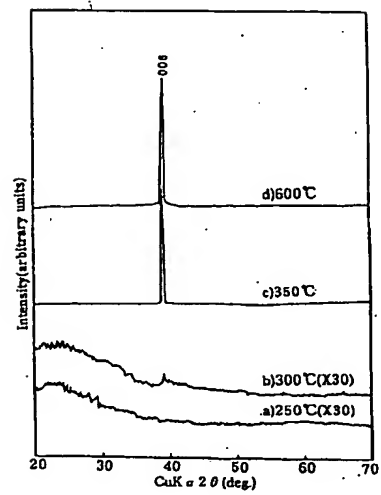
【図3】



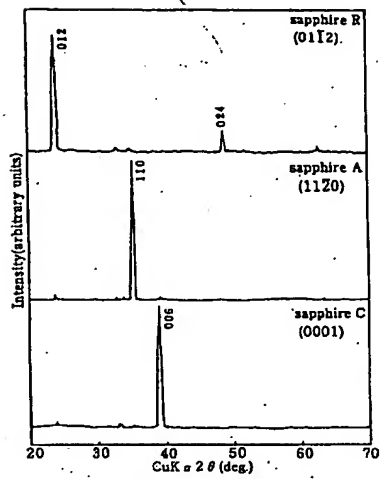
【図4】



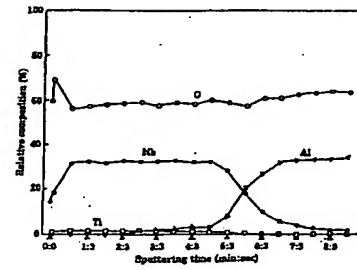
【図5】



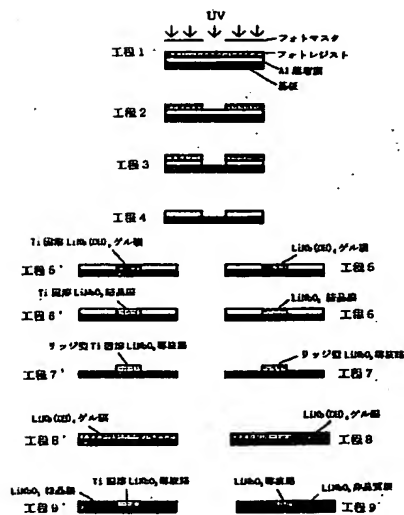
【図6】



【図8】

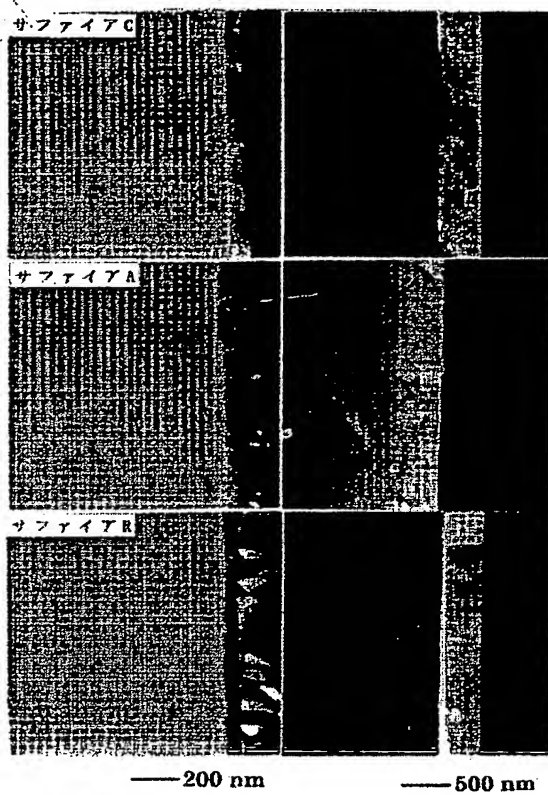


【図10】

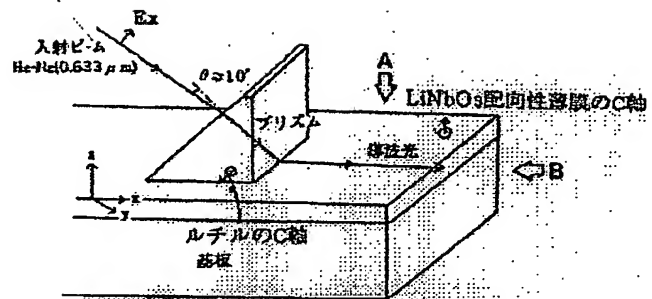


【図7】

図面代用写真

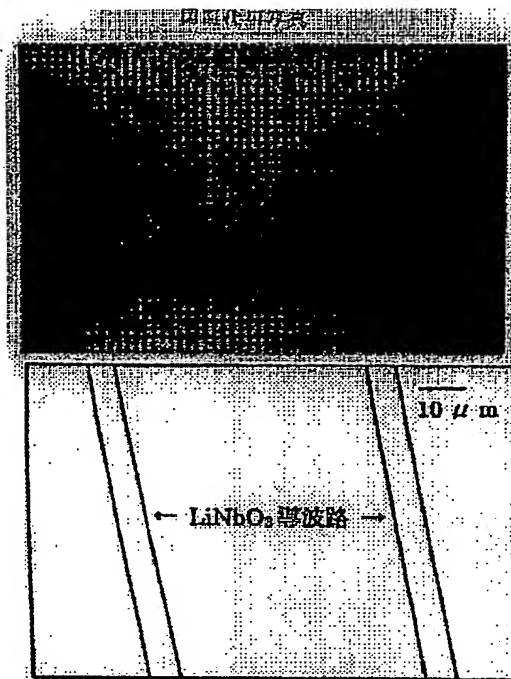


【図9】



図面代用写真

【図11】



【手続補正書】

【提出日】平成8年1月5日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

【補正方法】変更

【補正内容】

【0016】 図9にレーザー光による導波光の観察方法を示した。サファイアC基板上に350℃で加熱処理して作成したLiNbO₃薄膜導波路上にルチルのプリズムを密着させ、プリズムの斜面に対して垂直方向から10度の角度をなす方向よりHe-Ne（ヘリウム－ネオン）レーザー光を入射させて薄膜中での導波光の観察を行った。A方向からの観察結果を図12（写真A）に示したが、1cm程度の導波光が見えている。一方B方向からの観察結果は図12（写真B）に示した様に導波光が薄膜部分に局在

しているのがわかる。このように作成薄膜導波路においてレーザー光を伝搬させることのできる事がわかった。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】図面の簡単な説明

【補正方法】変更

【補正内容】

【図1】 薄膜合成のフローチャート。

【図2】 ¹H FT-NMR測定結果。

【図3】 溶液濃度と膜厚の関係。

【図4】 サファイアC基板上に異なった温度により加熱処理して得たLiNbO₃薄膜のXRD測定結果。

【図5】 Tiを5mol%固溶させた場合のLiNbO₃薄膜のXRD測定結果。

【図6】 サファイアC, A, R基板上に作成した LiNbO_3 薄膜のXRD測定結果。

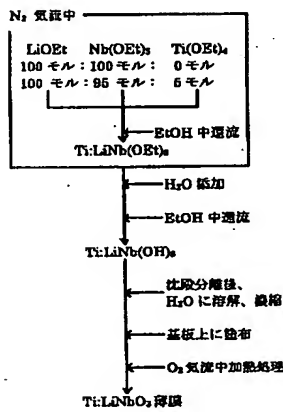
【図7】 サファイアC, A, R基板上に 350°C で加熱処理して得た薄膜の表面及び断面のSEM写真。 (a) サファイアC基板上、 (b) サファイアA基板上、 (c) サファイアR基板上。

【図8】 ESCA分析による深さ方向の組成分析結果。

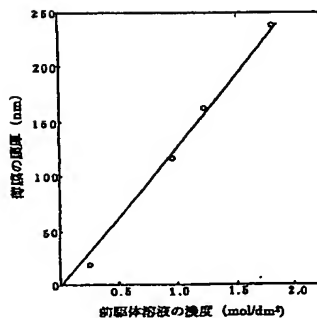
【図9】 LiNbO_3 薄膜導波路における導波光の観察方法。

【図10】 パターニング技術を用いた水系前駆体溶液 10

【図1】



【図3】



からの3次元光導波路の作成法。

【図11】 作成した3次元光導波路のSEM写真。

【図12】 LiNbO_3 薄膜導波路における導波光の観察結果。

【手続補正3】

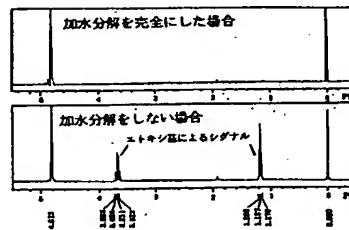
【補正対象書類名】 図面

【補正対象項目名】 全図

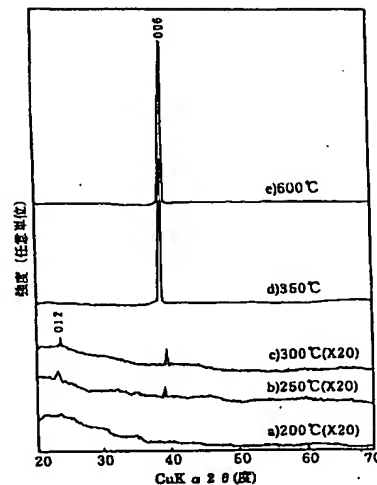
【補正方法】 変更

【補正内容】

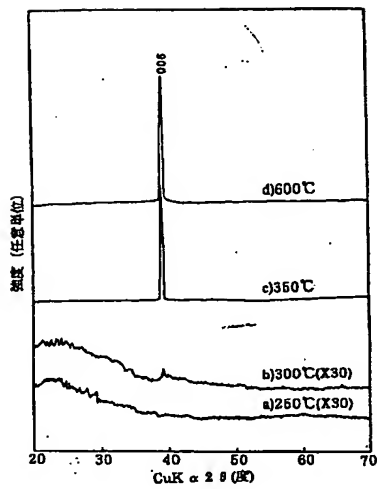
【図2】



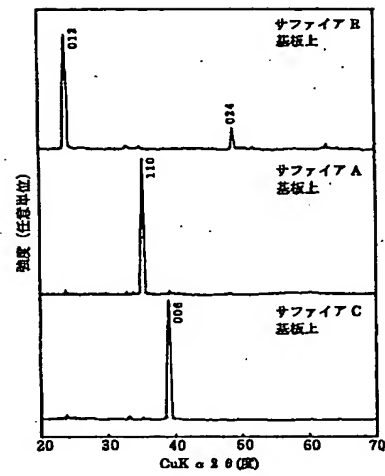
【図4】



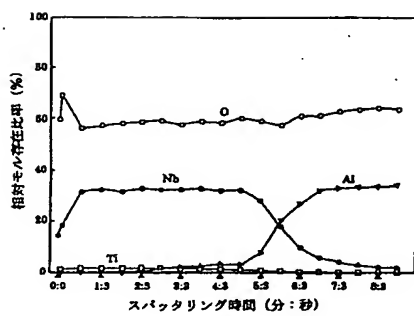
【図5】



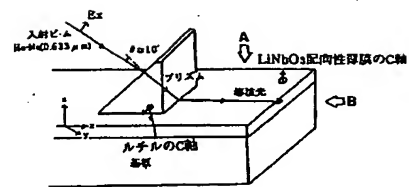
【図6】



【図8】

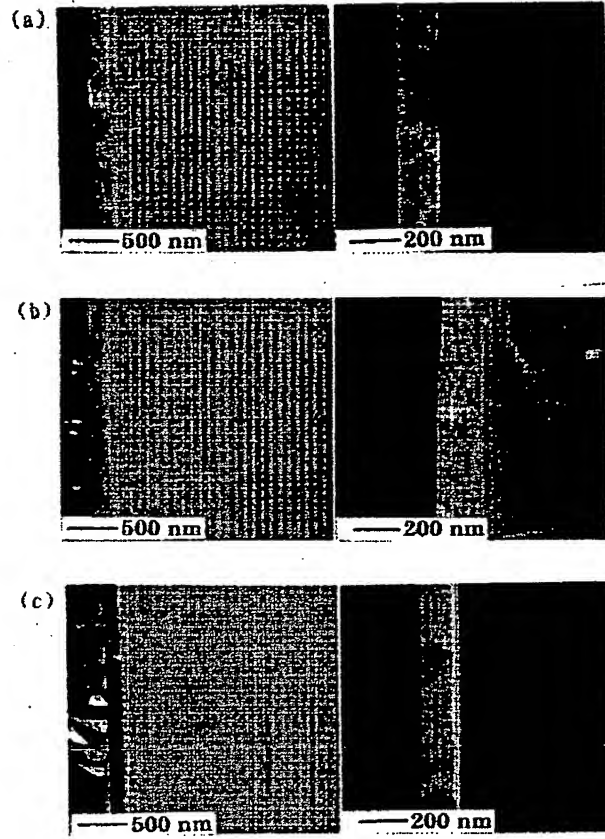


【図9】

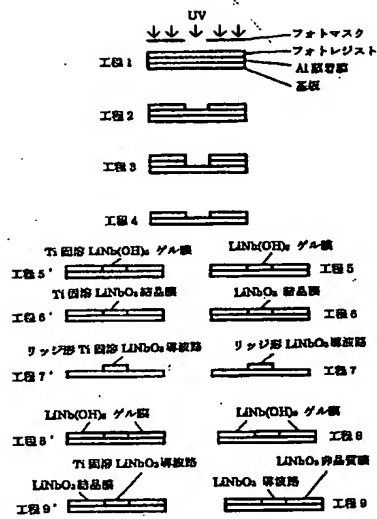


【図7】

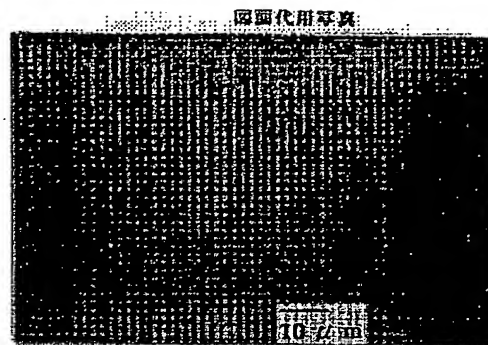
断面代用写真



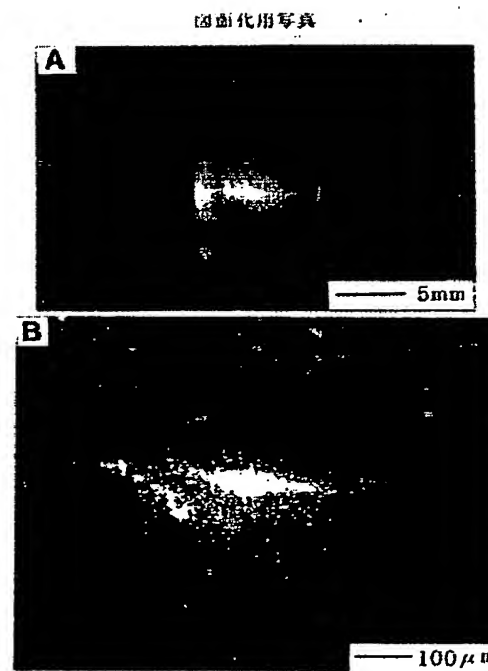
【図10】



【図11】



【図12】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶

G 0 2 F 1/35

識別記号

5 0 5

庁内整理番号

F I

G 0 2 B 6/12

技術表示箇所

M

*** NOTICES ***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] although the lithium niobate (LiNbO_3) is known as a single crystal as outstanding high-performance material which had optical properties with it, such as electrical properties, such as a ferroelectricity, piezoelectric, and pyroelectricity, an electro-optics-effect, an acousto optic effect, and a nonlinear optical effect, establishment of the creation method of LiNbO_3 thin film that application is expected as an electron and an optical element may become useful technology in electronics, optoelectronics, chemistry, and the ceramic industry related industry

[0002]

[Description of the Prior Art] By applying to a substrate the precursor in which the ethanol solution of the compound alkoxide of lithium ethoxide and niobium ethoxide using the sol-gel method carried out partial hydrolysis, and heat-treating it, it is precise and the method of manufacturing a crystalline high lithium-niobate thin film by low-temperature baking is indicated by JP,63-238282,A.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Since combustion removal of the ethoxy basis which puts on process in which apply to a substrate the precursor which carried out partial hydrolysis, and it is heat-treated, and is not understood an added water part must be carried out in order to hydrolyze the ethanol solution of a compound alkoxide partially in the method indicated by JP,63-238282,A, heat-treatment temperature needs 350 degrees C or more for creating the thin film which does not contain a carbon residue completely. Moreover, since the ethanol solution of a compound alkoxide is understood an added water part by few moisture in the atmosphere and produces precipitate with it, in order to maintain the homogeneity of a solution, you have to perform the handling and preservation of a precursor solution after partial hydrolysis to the bottom of a nitrogen air current.

[0004]

[Means for Solving the Problem] In this invention, decarboxylation water is added to the compound alkoxide solution which replaced and prepared a part of compound alkoxide solution which prepared the lithium ethoxide and niobium ethoxide of an equimolecular amount by flowing back in dehydrated ethanol, or niobium ethoxide by titanium ethoxide, and it understands an added water part completely. An ethanol solvent is removed from the ethanol solution which flows back after that and includes the produced lithium niobium hydroxide precipitation, the obtained precipitate is dissolved in decarboxylation water, and a precursor solution is prepared. By applying a precursor solution on a substrate, creating a gel thin film, and heat-treating at 200 more degrees C - 600 degrees C, a lithium-niobate thin film or the lithium-niobate thin film of titanium dissolution is created.

[0005]

[Function] If a compound alkoxide solution is understood an added water part completely, the lithium niobium hydroxide precipitation produced as a result of hydrolysis will become insoluble in an ethanol solution. The solution containing such insoluble matter cannot be used as a precursor solution. Therefore, in the Prior art, it had limited to partial hydrolysis like the publication to JP,63-238282,A. If it limits to partial hydrolysis, an ethanol solution can be used as a precursor solution. However, even if it will use the solution as it understands an added water part completely, and it tends to precipitate and is not understood an added water part completely if it is treated in the atmosphere, carbon tends to remain in the thin film after low temperature treatment.

[0006] however, the thing for which this precipitate is fusibility and can be used for thin film creation as solution to water when it investigates about insoluble precipitate to ethanol -- **** -- it took out And it has not been said that this solution is stable also in the atmosphere, and carbon remains in an after [low temperature treatment] thin film.

[0007] Thus, it is easy to process in the atmosphere and the thin film which was excellent in the property with low temperature treatment is created.

[0008]

[Example] The flow chart of thin film composition is shown in drawing 1 . When not making titanium dissolve, it flows back by mixing Nb(OEt) 5 (niobium ethoxide) with LiOEt (lithium ethoxide) of an equimolecular amount in EtOH (dehydrated ethanol), and LiNb (OEt)6 (lithium niobium compound alkoxide solution) is prepared, and H2O (decarboxylation water) is understood an added water part 7.5 times as many mol equivalence as this, in addition completely to the mol of a compound alkoxide. An ethanol solvent is removed by heating of about 80 degrees C about the ethanol solution which flows back after that and includes the LiNb(OH)6 (lithium niobium hydroxide) produced precipitation, the obtained precipitate is dissolved in decarboxylation water, it condenses to predetermined concentration, and a precursor solution is prepared. Moreover, in making Ti (titanium) dissolve, it replaces a part of niobium ethoxide (for example, five-mol %) by Ti (OEt)4 (titanium ethoxide). Thus, next, the obtained solution is applied by coating on silicon on sapphire, it dries, a gel thin film is formed, it heat-treats further, and a stacking-tendency thin film is created. Composition of the created gel thin film analyzed by the ICP AEM method, and the mole ratio of a lithium and niobium checked that it was 1:1.

[0009] ¹ H FT-NMR measurement result of a precursor solution is shown in drawing 2 . A horizontal axis shows the chemical shift value (ppm) at the time of setting an internal standard to 0 ppm. Although the signal by remains of an ethoxy basis was not seen at all in the result of the precursor solution after performing completely hydrolysis shown on drawing 2 , as shown under drawing 2 , when not hydrolyzing at all, the signal by the ethoxy basis was looked at by 1.170 ppm, 1.187 ppm, 1.206 pm, 3.632 ppm, 3.651 ppm and 3.668 pm, and 3.686 ppm. When [which precipitate does not produce] grade partial hydrolysis is carried out, it is surmised that it is close to the result when not hydrolyzing at all.

[0010] The precursor solution with which solution concentration differs in drawing 3 is prepared, and the relation of the thickness and the concentration of a precursor solution of the lithium-niobate thin film which carried out 500-degree C heat-treatment, and created the gel thin film which applied on silicon on sapphire and was obtained is shown. A horizontal axis shows the concentration (mol/dm³) of a precursor solution, and the thickness (nm) of the thin film by which the vertical axis was created is shown. A straight-line relation is obtained and precursor solution concentration and the thickness of a thin film can create a thin film with desired thickness by adjusting concentration.

[0011] Drawing 4 is as a result of [of LiNbO₃ thin film heat-treated and obtained] XRD measurement, after creating a gel thin film on a sapphire C substrate. The degree of drawing moderate temperature shows the temperature at the time of heating, and the inside of a parenthesis shows the dilation ratio of a XRD view. The minimum crystal-phase peak at 250 degrees C began to be observed, and the orientation to a very strong (006) field was seen above 350 degrees C.

[0012] drawing 5 -- titanium -- five-mol% -- by the case where it is made to dissolve, the minimum crystal-phase peak at 300 degrees C was observed, and the orientation to a very strong (006) field was seen above 350 degrees C

[0013] The strong orientation film for which it depended on each field direction by 350-degree C heat-treatment also in A other than a sapphire C substrate and R was obtained (drawing 6).

[0014] The SEM photograph of the front face (left) of the thin film heat-treated and obtained at 350 degrees C on Sapphire C and A and R substrate to drawing 7 and a cross section (right) is shown. A thin film is precise and is a smooth film with which a defect is not seen.

[0015] The component-analysis result of the depth direction by ESCA analysis of LiNbO₃ thin film of the Ti5mol% dissolution created by 350-degree C heat-treatment on the sapphire C substrate to drawing 8 is shown. A vertical axis shows the relative rate of a mol abundance ratio of each element, and a horizontal axis shows the time (minute : second) which *****ed the thin film in the direction of a substrate by argon ion sputtering. The time of the line which shows the rate of a mol abundance ratio of the niobium which is the thin film component which exists in the reduction direction seen in the middle of the sputtering time 5:3 (5 minutes and 3 seconds) and 6:3 (6 minutes and 3 seconds), and the line which shows the rate of a mol abundance ratio of the aluminum which is the composition element of the sapphire which exists in the increase direction crossing expresses the interface of a thin film and a substrate. It turns out that the rate of a mol abundance ratio of the niobium which is a thin film component, oxygen, and titanium exists in homogeneity to near an interface, and the created thin film has it. [homogeneous] Waveguide light by measurement and the laser beam of the refractive index of a thin film was observed as evaluation of the optical property in a creation thin film. The thin film heat-treated and created at 350 degrees C on the sapphire C substrate showed the refractive index 2.295 near a single crystal (a refractive index is 2.286).

[0016] The observation method of waveguide light and observation result by the laser beam were shown in drawing 9 . The prism of a rutile was stuck on the LiNbO₃ thin film waveguide heat-treated and created at 350 degrees C on the sapphire C substrate, from the direction which makes the angle of 10 degrees perpendicularly to the slant face of prism, incidence of the helium-Ne (helium neon) laser beam was carried out, and waveguide light in the inside of a thin film was observed. Although the observation result from A was shown in Photograph A, about 1cm waveguide light can be seen. On the other hand, the observation result from B is understood that waveguide light is carrying out localization to the thin film portion as shown in Photograph B. Thus, it understood that a thin film portion can be made to spread a laser beam in a creation thin film waveguide.

[0017] The thing [pH] which 0.1-N acetic acid neutralizes although it is alkaline 11 is possible for this precursor

solution, and when a thin film is created using the neutralization precursor solution, an orientation film is obtained at the heat-treatment temperature of 500 degrees C.

[0018] The creation method of the 3-dimensional optical waveguide by combining with the thin film creation technology from these drainage system precursor solution and the patterning technology which used photo lithography at drawing 10 is shown. The photo mask to which the photoresist was applied on the substrate which deposited aluminum (aluminum) on the whole surface first, and the pattern was given is put, and it exposes by UV (ultraviolet rays) (process 1). After development, the photoresist of the portion exposed by ultraviolet rays falls out, and a pattern is formed on a vacuum-plating-of-aluminium film (process 2). The vacuum-plating-of-aluminium film of the portion from which the photoresist escaped with the acid is *****ed, and a pattern is formed on a substrate (process 3). The substrate in which the pattern which carried out the mask by the vacuum-plating-of-aluminium film was formed is created by removing a resist (process 4). The above-mentioned neutralization precursor solution is applied on the substrate in which the pattern created at the process 4 was formed, and a LiNb(OH) 6 gel film is created (process 5). Here, since the reason using a neutralization precursor solution performed the mask by aluminum, it is for dissolving aluminum with a strong, alkaline precursor solution. A LiNbO3 crystal film is created by heat-treating the gel film created at the process 5 in 500 degrees C (process 6). It can leave only the portion to which etching removal of the aluminum is carried out with an acid, and the mask of the aluminum is not carried out. What was created at this process is called ridge type LiNbO3 waveguide (process 7). The LiNbO3 crystal film which furthermore applied the precursor solution and was created is covered with a LiNb(OH) 6 gel film (process 8). LiNbO3 3-dimensional waveguide embedded into amorphous LiNbO3 thin film can be created by heat-treating the gel thin film created at the process 8 at 300 degrees C (process 9).

[0019] Moreover, the gel film of titanium dissolution is formed by using the neutralization precursor solution which replaced a part of niobium by titanium in the process 5 (process 5'), the LiNbO3 crystal film of titanium dissolution can be created by heat-treating in 500 degrees C (process 6'), and ridge type LiNbO3 waveguide of titanium dissolution can be created by performing etching by the acid (process 7'). The LiNbO3 crystal film of the titanium dissolution created by process 7' using the precursor solution is covered with a LiNb(OH) 6 gel film (process 8'). LiNbO3 waveguide of the 3-dimensional titanium dissolution embedded into the LiNbO3 crystal film can be created by heat-treating the gel thin film created by process 8' at 350 degrees C (process 9').

[0020] The method to the aforementioned process 7 is used for drawing 11 , and the SEM photograph of 3-dimensional LiNbO3 ridge type optical waveguide created on the glass substrate at the time of using the photo mask to which 2 patterns with a width of face of 6 micrometers were given is shown. 3-dimensional LiNbO3 optical waveguide has created on the substrate as the pattern given to the photo mask by this.

[0021]

[Effect of the Invention] Unlike the case where the coating solution of 1. ethanol system is used in the thin film composition method using the drainage system precursor solution, the handling in the atmosphere can be performed.

2. The creation thin film is homogeneous and does not have a composition gap.

3. Since an ethoxy basis is completely made into solution after hydrolysis removal, there are very few remains of the carbon compound in a creation thin film.

4. Since the creation gel film is water-soluble, creation and removal are easy for it.

5. A homogeneous and smooth crystalline thin film without defects, such as a strong crack which carried out priority orientation, a strong pore, etc., is obtained in the low temperature of 350 degrees C.

6. The refractive index of a creation thin film can also carry out the optical propagation by near and the laser beam to the value of a single crystal.

7. If it combines with PATANGU technology, creation of a 3-dimensional optical waveguide is also easy.

[Translation done.]